

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-232190

(43) 公開日 平成9年(1997)9月5日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 G	9/058		H 0 1 G 9/00	3 0 1 A
	9/038			3 0 1 D
	9/016			3 0 1 F

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 9 頁)

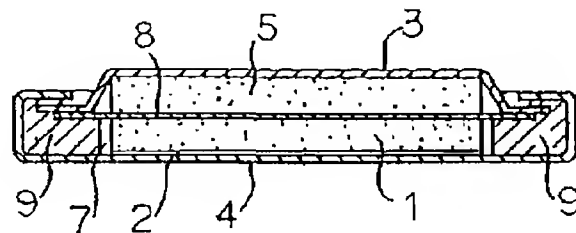
(21) 出願番号	特願平8-34023	(71) 出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
(22) 出願日	平成8年(1996)2月21日	(72) 発明者	数原 学 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
		(72) 発明者	森本 剛 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
		(72) 発明者	平塚 和也 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
		(74) 代理人	弁理士 泉名 謙治

(54) 【発明の名称】 電気二重層キャパシタ

(57) 【要約】

【課題】 高使用電圧、急速充放電性、耐充放電サイクル性であって高エネルギー密度の電気二重層キャパシタを提供する。

【解決手段】 分極性電極材料にステンレス鋼繊維の集電体が混在状態で組み合わせられて正極1とされ、分極性電極又はリチウムイオンを吸蔵しうる炭素材料にリチウムイオンを吸蔵させた炭素質材料に金属の集電体を組み合わせて負極5とされ、両電極間にセパレータ8を挟んだ素子に非水系電解液7を含浸する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】活性炭粉末、導電材粉末及び結合剤を含む分極性電極材料にステンレス鋼繊維の集電体が混在状態で組み合わせられて正極とされ、活性炭粉末、導電性粉末及び結合材を含む分極性電極材料に金属の集電体が組み合わせられて負極とされ、正極と負極の間にセパレータが配置され、正極、負極及びセパレータに非水系電解液が含浸されていることを特徴とする電気二重層キャパシタ。

【請求項2】非水系電解液の溶質が、 $R_4N^+$ 又は $R_4P^+$ （ただし、Rはアルキル基）で表される第4級オニウムカチオンと、 $BF_4^-$ 、 $N(CF_3SO_2)_2^-$ 、 $PF_6^-$ 及び $ClO_4^-$ から選ばれる1種以上のアニオンの塩である請求項1記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項3】活性炭粉末、導電材粉末及び結合剤を含む分極性電極材料にステンレス鋼繊維の集電体が混在状態で組み合わせられて正極とされ、リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料に化学的方法及び／又は電気化学的方法であらかじめリチウムイオンを吸蔵させた炭素質材料に多孔質金属又は繊維状金属の集電体が組み合わせられて負極とされ、正極と負極の間にセパレータが配置され、正極、負極及びセパレータにリチウム塩を含む非水系電解液が含浸されていることを特徴とする電気二重層キャパシタ。

【請求項4】非水系電解液の溶質が、リチウムイオンと、 $BF_4^-$ 、 $N(CF_3SO_2)_2^-$ 、 $PF_6^-$ 及び $ClO_4^-$ から選ばれる1種以上のアニオンの塩である請求項3記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項5】正極の集電体として、ステンレス鋼繊維の他にステンレス鋼板が組み合わせられている請求項1～4のいずれか記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項6】ステンレス鋼繊維の集電体が、焼結によって繊維が相互に結合された状態の直径1～50 $\mu m$ 、長さ1mm以上の繊維からなり、分極性電極が厚さ0.1～3mmで10～60%の空隙率を有するものである請求項1～5のいずれか記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項7】正極に組み合わせられるステンレス鋼繊維がステンレス316Lからなるものである請求項1～6のいずれか記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項8】正極がステンレス鋼板又はアルミニウムとステンレス鋼の積層板からなるボタン型容器のケース側又は蓋側に配置され、負極がステンレス鋼からなるボタン型容器の蓋側又はケース側に配置され、正極と負極がそれぞれ蓋側又はケース側に導電性接着剤又は溶接によって接合されている請求項1～7のいずれか記載の電気二重層キャパシタ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はエネルギー密度が大きく、急速充放電でき、耐充放電サイクル性に優れた電気

二重層キャパシタに関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来の電気二重層キャパシタは、例えば板状又は箔状の金属集電体に活性炭粉末を主体とする膜状の分極性電極材料を担持してなる対向する一対の分極性電極の間、又はシート状に形成された活性炭繊維からなる対向する一対の分極性電極の間にセパレータを配置して素子とし、又は一対のシート状分極性電極の間にセパレータを挟んだ状態で巻回して素子とし、これらの素子に電解液を含浸した状態で容器中に収容し、この容器の開口部から電解液が蒸発しないように開口部を封口部材等で封じて構成している。

【0003】また、米国特許5096663号、米国特許5080963号及び米国特許5102745号には、ステンレス鋼繊維と活性炭繊維及びセルロース繊維からなる混合物をステンレス鋼箔上に配置し、ステンレス鋼繊維を加熱焼結せしめてステンレス鋼繊維、活性炭繊維及びステンレス鋼箔からなる複合分極性電極とし、この分極性電極に水系電解液又は有機溶媒系（非水系）電解液を含浸させた電気二重層キャパシタが提案されている。活性炭繊維はある程度導電性がよいが必ずしも充分でなく、電極の密度を大きくできないため単位体積当たりの容量を大きくできないという欠点がある。

【0004】特開昭60-161610号には、活性炭粉末の粒子より細かい気孔を有するステンレス鋼繊維のマットに、活性炭粉末を含む層を積層した複合分極性電極が提案されている。しかしこの複合分極性電極は、粉末粒子間の結合強度が弱く、内部抵抗が大きいという欠点がある。また、特開昭61-36920号及び特開昭61-59716号には、活性炭繊維と金属短繊維からなる複合分極性電極が提案されている。特開平2-16710号及び特開平2-16711号には、シート状に成形された活性炭層と金属の集電板の間にステンレス鋼繊維のフェルトを配置した複合分極性電極が提案されている。

【0005】さらに、特開平4-154106号には、大電流大容量化を目的としてシート状の分極性電極とセパレータを多数積層した素子が組み込まれた電気二重層キャパシタが提案されている。この素子は、例えば矩形に成形されたシート状分極性電極の間にセパレータを配置して交互に多数積み重ねたものからなり、その正極と負極の端部に正極リード部材及び負極リード部材をかしめて接続した素子を容器中に収納し、電解液を含浸して蓋で密閉している。

【0006】これらの電気二重層キャパシタの電極は、正極と負極の両方が大きな比表面積を有する活性炭を主体とする分極性電極で構成されている。また、内部抵抗を小さくして大きな放電電流が得られるように、特開平6-236829号には活性炭粉末を主体とする分極性電極の集電体に多孔質ニッケルを用いたものが提案され

ている。また、電気二重層キャパシタの容量を大きくするため、比表面積の大きな活性炭を用いているが、活性炭の比表面積は通常 $3000\text{m}^2/\text{g}$ 程度が最大であり、大比表面積の活性炭粉末は気孔率が大きく（嵩高く）なることから、大比表面積の活性炭粉末を用いて得られる電気二重層キャパシタの単位重量当たりの容量もほぼ限界に達している。

#### 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 $10\text{A}$ 以上の大電流で充放電しうるエネルギー密度の大きい電気二重層キャパシタは、電気自動車の電源や、自動車の回生制動エネルギーの貯蔵等に有望とされている。本発明は、これらの目的に使用できる、高い使用電圧と大きいエネルギー密度を有するとともに、急速充放電が可能な低い内部抵抗を備え、耐充放電サイクル性に優れた電気二重層キャパシタの提供を目的とする。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は上記課題を達成すべくなされたものであり、本発明による第1の電気二重層キャパシタは、活性炭粉末、導電材粉末及び結合剤を含む分極性電極材料にステンレス鋼繊維の集電体が混在状態で組み合わされて正極とされ、活性炭粉末、導電材粉末及び結合剤を含む分極性電極材料に金属の集電体が組み合わされて負極とされ、正極と負極の間にセパレータが配置され、正極、負極及びセパレータに非水系電解液が含浸されていることを特徴とする。

【0009】活性炭粉末は、分極性電極の主要構成材料であり、活性炭粉末が保有する大きな表面と接する電解液中に電気二重層を形成して大きい電荷を貯める働きをする。活性炭としては、やしがら系活性炭、フェノール樹脂系活性炭、石油コークス系活性炭等がある。大きな容量を得られる点でフェノール樹脂系活性炭粉末、石油コークス系活性炭粉末の使用が好ましい。活性炭の賦活処理法には、水蒸気賦活処理法、溶融 $\text{KOH}$ 賦活処理等がある。より大きな容量を得られる点で溶融 $\text{KOH}$ 賦活処理法による活性炭粉末が好ましい。活性炭粉末は、比表面積が大きい方が好ましいが、余り大きいと嵩高くなるため $1000\sim2500\text{m}^2/\text{g}$ のものを選ぶのが好ましい。また、活性炭粉末の粒子が大きすぎると粒子がステンレス鋼繊維の狭い隙間に入り込みにくく、活性炭粉末が分極性電極中に均等に分布しにくい。しかし、活性炭粉末を細かくするにはそれなりのコストと手間が必要で、細かすぎると粉末が扱いにくくなるため、活性炭粉末の粒径は $1\sim30\mu\text{m}$ とするのが好ましい。

【0010】導電材は分極性電極の導電性を高めて内部抵抗を下げる目的で配合されるもので、活性炭粉末と比べて桁違いに（2桁以上）高い導電性を示す粉末材料である。導電材には、カーボンブラック、天然黒鉛、人造黒鉛、酸化チタン、酸化ルテニウム等の粉末がある。これらのうち、少量でも導電性を向上させる効果が大い

ことから、カーボンブラックの1種であるケッチェンブラック又はアセチレンブラックを使用するのが好ましい。分極性電極中のカーボンブラック等の導電材の配合量は、導電性を向上させられるように、活性炭粉末との含量中5重量%以上、特には10重量%以上配合するのが好ましく、活性炭粉末の配合割合が減ると分極性電極の容量が減るため分極性電極中の導電材の配合量は40重量%以下、特には30重量%以下とするのが好ましい。

【0011】本発明の電気二重層キャパシタでは、分極性電極である正極の内部抵抗をさらに小さくするため、分極性電極中にステンレス鋼繊維を混在せしめてある。ステンレス鋼繊維は、正極側の使用条件下で安定した集電体として機能し、正極側の分極性電極をある程度厚くしても、ステンレス鋼繊維が電極内部に混在していれば内部抵抗の小さい分極性電極が得られ、分極性電極を厚くすれば容量の大きい分極性電極が得られる。ステンレス鋼繊維は電極に組み合わせられるときに電気化学的、化学的に耐食性がある。

【0012】ステンレス鋼繊維は、細い繊維の方が内部抵抗を小さくできるが、繊維径 $1\mu\text{m}$ 以下の細いものは製造が難しく、繊維の隙間が狭くなって繊維の隙間に活性炭粉末を入り込ませにくくなる。また、繊維径が $50\mu\text{m}$ 以上であると分極性電極全体から均等に集電することが難しくなる。ステンレス鋼繊維は、粉末が入り込める適度の大きさの隙間を形成でき、良好な集電性能が得られるように、繊維径 $1\sim50\mu\text{m}$ 、長さが $1\text{mm}$ 以上のものを使用するのが好ましい。ステンレス鋼繊維の材質は、市販品が入手できることもあり、ステンレス304又はステンレス316Lとするのが特に好ましい。また、耐食性と安定性が高いので正極に組み合わせるステンレス鋼繊維はステンレス316とするのが好ましく、負極にはより安価なステンレス304の繊維を組み合わせるのが好ましい。ステンレス鋼繊維は、あらかじめ焼結して繊維の接点が結合した状態であるものを使用すると、分極性電極の内部抵抗がさらに減少する。この種のステンレス鋼繊維は、例えば日本精練社（商品名ナスロン）や米国チャコール・クロス社から入手できる。ステンレス鋼繊維の繊維径は特に好ましくは $1\sim15\mu\text{m}$ である。

【0013】正極の集電体とするステンレス鋼繊維のマットは、好ましくは金属の集電板と接合して電氣的に接続される。ステンレス鋼繊維のマット又はウェブは、例えば、 $1000^\circ\text{C}$ 以上の不活性ガス雰囲気中、又は還元性ガス雰囲気中で加熱することによって焼結させることができ、焼結によって繊維相互の交点が結合するとステンレス鋼繊維からなる集電体の強度が向上し、分極性電極の電気抵抗を低減できる。ステンレス鋼繊維マット又はウェブそれ自体の電気抵抗が大きい場合は、金属の集電板を併用するのが好ましい。金属の集電板は、ステン

レス鋼繊維と電氣的に接合できるものであればよく、箔、エキスパンドメタル、パンチングした箔等を使用できる。

【0014】ステンレス鋼繊維と金属の集電板は、電気溶接、コールドウエルド、超音波溶接、又はステンレス鋼繊維のマットを金属の集電板上に置いた状態で金属の融点近くまで還元雰囲気下で加熱してステンレス鋼繊維を集電板に接合したり、ステンレス鋼繊維のマットを導電性接着剤で集電板と接合して電氣的に接続したりする。ステンレス鋼繊維のマットと金属の集電板を接合した後、活性炭粉末を主体とする分極性電極材料を担持してもよいが、あらかじめ分極性電極材料をステンレス鋼繊維と複合した複合体を金属の集電板に電気溶接等で電氣的に接合してもよい。

【0015】結合剤は、分極性電極中の活性炭粉末と導電材を一体に保つための結合成分であり、結合剤には、例えばPTFE、ポリフッ化ビニリデン、フルオロオレフィン共重合体架橋ポリマー、フルオロオレフィン/ビニルエーテル共重合体架橋ポリマー、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール及びポリアクリル酸、ポリイミド等が使用できる。分極性電極中の結合剤の含有量は、少ないと有効な結合強度を発現できず、充放電時に結合が緩んで内部抵抗が増加する傾向を示し、多すぎると分極性電極の内部抵抗が大きくなるので、1～20重量%とするのが好ましい。

【0016】分極性電極の厚さは、薄いと単位面積当たりの容量を大きくできず、厚すぎると均質で高密度の電極とするのが難しく、内部抵抗が高くなるので0.1～3mm以下、特に0.2～2mmとするのが好ましい。また、分極性電極の空隙率は、電解液が分極性電極の内部に浸透して内部の分極性電極の表面がすべて電荷の蓄積に寄与するように10%以上とするのが好ましい。しかし、分極性電極の空隙率があまり大きいと分極性電極の容量が小さくなるので、空隙率は60%以下とするのが好ましい。負極の分極性電極についてもステンレス鋼繊維の集電体を分極性電極材料の粉末と混在状態で組み合わせて正極と同じ構成とするのが好ましいが、多孔質ニッケル等の多孔質金属の集電体を分極性電極の粉末との混在状態で組み合わせた負極も同様に好ましい。

【0017】非水系電解液は、 $R_4N^+$ 、 $R_4P^+$ （ただし、Rはアルキル基）等の第4級オニウムカチオンと $BF_4^-$ 、 $N(CF_3SO_2)_2^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $ClO_4^-$ 等のアニオンとを組み合わせた塩を有機溶媒に溶解させた低水分の非水系電解液を使用するのが好ましい。特に、4個のアルキル基の全てが同じでない、非対称第4級オニウムカチオン例えば $(C_2H_5)_3(CH_3)N^+$ 、 $(C_2H_5)_3(CH_3)P^+$ の塩は、塩の溶媒中への溶解度が高いため電解液の電気伝導度を高くできるので好ましい。

【0018】本発明による第2の電気二重層キャパシタは、活性炭粉末、導電材粉末及び結合剤を含む分極性電極材料にステンレス鋼繊維の集電体が混在状態で組み合わせられて正極とされ、リチウムイオンを吸蔵、脱離する炭素材料に化学的方法及び/又は電気化学的方法であらかじめリチウムイオンを吸蔵させた炭素質材料に多孔質金属又は繊維状金属の集電体が組み合わせられて負極とされ、正極と負極の間にセパレータが配置され、正極、負極及びセパレータにリチウム塩を含む非水系電解液が含浸されていることを特徴とする。

【0019】この第2の電気二重層キャパシタでは正極が分極性電極であるのに対し、負極は非分極性電極であり、この構成では使用電圧を高くできるという特徴がある。この電気二重層キャパシタでは、電解液の電解質はカチオンがリチウムイオンであるリチウム塩に限られる。使用できるリチウム塩としては、 $LiClO_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiCF_3CO_2$ 及び $LiN(CF_3SO_2)_2$ がある。これらのうち、 $LiClO_4$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiBF_4$ 及び $LiPF_6$ が安定性と電気伝導度の点で特に好ましいリチウム塩である。

【0020】本発明の電気二重層キャパシタに使用できる非水系電解液の有機溶媒には、いずれの構成の電気二重層キャパシタについても、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、リン酸トリエステル、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水フタル酸、1,3-プロパンスルホン、プロピレンカーボネート誘導体、エチレンカーボネート誘導体、4,5-ジヒドロピラン誘導体、ラクトン誘導体、スルホラン誘導体、ニトロベンゼン、1,3-ジオキサン、1,4-ジオキサン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロフラン誘導体、シドノン化合物、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、アセトニトリル、ニトロメタン、アルコキシエタン及びジメチルアセトアミドから選ばれる1種以上からなる有機溶媒を好ましく使用できる。

【0021】これらの有機溶媒のうち、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメトキシエタン、ブチレンカーボネート、スルホラン、メチルスルホラン、ジメチルカーボネート及びエチルメチルカーボネートから選ばれる1種以上からなる有機溶媒が、化学的及び電気化学的な安定性、電気伝導度及び低温特性の点で特に好ましい有機溶媒である。

【0022】本発明の第2の電気二重層キャパシタの正極は、本発明の第1の電気二重層キャパシタの正極と同じ構成である。この種の分極性電極は、例えば以下のよ

うにして形成できる。活性炭粉末、カーボンブラック及び結合剤に溶媒を混合して分極性電極材料のスラリーとし、ステンレス鋼繊維のマット又はステンレス鋼繊維のマットと金属の集電板の接合体にこのスラリーを塗布又は含浸し、乾燥後必要に応じて圧密化し、分極性電極材料とステンレス鋼繊維が混在して集電体と分極性電極材料とが一体化した複合電極とする。分極性電極の正極は、導電性接着剤を介して、又は電気溶接等によって電氣的に端子又は金属容器と接合される。

【0023】ステンレス鋼繊維のマット又はウェブに活性炭粉末、導電材及び結合剤に溶媒を混合したスラリーを注入し、乾燥後圧縮して圧密化すれば、分極性電極の空隙率を調整できる。圧密化して電極の空隙率を好ましい値に調節すれば、電気二重層キャパシタの性能を向上させられる。分極性電極の空隙率は、好ましくは10～80%とされる。空隙率が10%未満であると、電解液が電極内部に浸透し難くて電極内部の分極性電極材料の一部が有効に働かない。また、空隙率が80%を超えると、分極性電極が高くなってエネルギー密度が小さくなる。分極性電極の空隙率は、特に好ましくは15～60%とされる。また分極性電極の厚みは0.1～3mm、特に0.2～2.0mmとするのが好ましい。

【0024】ステンレス鋼繊維のマット又はウェブと金属の集電板の接合体に分極性電極材料を混在させるもう1つの方法としては、例えば、活性炭粉末、導電材粉末及び結合剤であらかじめシートを形成し、アルコール等の溶媒で固さを調節して該シートをロールプレス等によりステンレス鋼繊維のマットに圧入すると複合電極が得られる。

【0025】第2の電気二重層キャパシタの負極の集電体使用する多孔質金属は、電気化学的、化学的に耐食性のある金属であればよい。多孔質金属は、その気孔率が80～99.5%の多孔質ニッケルが好ましく使用できる。また、その厚さは、0.3～5mmのシート状のものを使用するのが好ましい。特に、その気孔率が85～99%で、長さ1cm当たりの平均孔数（多孔質金属を貫く長さ1cmの直線が横切る平均の孔数をいう）が5以上の多孔質ニッケルを用いるのが好ましい。

【0026】多孔質ニッケル等の多孔質金属のシート中に、炭素材料粉末と結合剤に溶媒を混合したスラリーを注入し、乾燥後プレスして圧密化し、電極の空隙率を調整する。この圧密化によって電極の空隙率を適量に調節することが電気二重層キャパシタの性能を高めるために重要である。この負極の空隙率は、好ましくは10～80%とされる。空隙率が10%未満であると、電解液が電極内部に侵入しにくくなって内部の電極材料の一部が有効に働かない。また、空隙率が80%超であると、容量の割りに電極が高くなって負極の単位体積当たりの容量が小さくなる。電極の空隙率は、特に好ましくは15～60%とされる。負極の厚さは0.1～3mm、特

には0.2～2.0mmとするのが好ましい。

【0027】コイン型の電気二重層キャパシタとするには、例えば、ステンレス鋼繊維の集電体を混在状態で組み合わせた分極性電極である正極を導電性接着剤又は溶接等でステンレス鋼、アルミニウム等からなる容器の蓋又はケースに電氣的に接続する。次に正極と同じ構成のステンレス鋼繊維の集電体を混在状態で組み合わせた分極性電極を、ステンレス鋼、ニッケル等からなる容器のケース又は蓋に電氣的に接続して負極とする。又は、リチウムを吸蔵、脱離しうる炭素材料及び結合剤からなる負極材料をステンレス鋼、ニッケル等からなる容器のケース又は蓋に電氣的に接続して負極とする。このようにして得られた正極と負極の間にセパレータを配置し、正極、負極及びセパレータに電解液を含浸して容器中に収容すれば電気二重層キャパシタを形成できる。

【0028】分極性電極材料又は負極材料のスラリーを使用して分極性電極材料又は負極を製造するときの結合剤には、ポリフッ化ビニリデン、フルオロオレフィン共重合体架橋ポリマー、フルオロオレフィン/ビニルエーテル共重合体架橋ポリマー、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸又はポリイミドを用いるのが好ましい。

【0029】スラリーの溶媒は、これらの結合剤を溶解するものが好ましく、N-メチルピロリドン、水、ジメチルホルムアミド、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、酢酸メチル、フタル酸ジメチル、エタノール、メタノール、ブタノール又は水が選択される。また、上記架橋ポリマーの架橋剤には、アミン類、ポリアミン類、ポリイソシアネート類、ビスフェノール類、パーオキシド類を好ましく使用できる。

【0030】本発明の電気二重層キャパシタに使用する好ましい活性炭粉末としては、やしがら系活性炭、フェノール樹脂系活性炭、石油コークス系活性炭の粉末がある。これらの活性炭粉末のうち、大容量を得られる点でフェノール樹脂系活性炭粉末又は石油コークス系活性炭粉末を使用するのが特に好ましい。また、活性炭の賦活処理法としては、水蒸気賦活処理法、溶融KOH賦活処理等がある。より大きな容量を得られる点で溶融KOH賦活処理法によるものが特に好ましい。また、分極性電極中のカーボンブラック等の導電材粉末の配合量は、内部抵抗を小さくする効果が得られるように、活性炭粉末との含量中5重量%以上とするのが好ましく、活性炭粉末の配合量が少ないと製品の容量が減るため40重量%以下とするのが好ましい。導電材粉末の配合量は、10～30重量%とするのが特に好ましい。

【0031】分極性電極に使用する活性炭粉末は、平均粒径が30μm以下で比表面積が1000～3000m<sup>2</sup>/gのものを使用すると電気二重層キャパシタの容量を大きくでき、かつ内部抵抗を低くできるので好ましい。

【0032】負極の主材料であるリチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛、黒鉛化メソカーボン小球体、易黒鉛化性炭素材料、黒鉛化ウィスカ、気相成長炭素繊維、フェノール樹脂の焼成品、フルフリルアルコール樹脂の焼成品又はノボラック樹脂の焼成品を使用できる。これらのうち、リチウムイオンの吸蔵、脱離容量が大きいことから、天然黒鉛、人造黒鉛、黒鉛化メソカーボン小球体又は易黒鉛化性炭素材料（樹脂の焼成品）を使用するのが好ましい。

【0033】天然黒鉛は、結晶構造が発達した、不純物の少ないものを使用するのが好ましい。ここで、結晶構造の発達した天然黒鉛とは、X線回折により測定される面間隔 $d_{002}$ が0.336nm未満であり、結晶子サイズ $L_c$ が150nm以上であるものをいう。結晶構造が発達した炭素材料はリチウムイオンの吸蔵、脱離能力が大きく、不純物の少ないものを使用すれば、優れた耐充放電サイクル性を付与できる。

【0034】天然黒鉛中の不純物を減らすには、通常硝酸、硫酸、フッ酸等の酸による洗浄を行うが、灰分を効果的に取り除けることから、最終的にフッ酸処理を行った炭素の純度が99重量%以上の天然黒鉛を使用するのが好ましい。

【0035】人造黒鉛としては、結晶構造が発達した、不純物の少ないものを使用するのが好ましい。ここで結晶構造が発達したものと、前記 $d_{002}$ が0.3365nm以下であり、前記 $L_c$ が50nm以上のものをいう。人造黒鉛は出発物質を選択すれば高純度のものがあるので、炭素の純度が99.5重量%以上のものを使用するのが好ましい。

【0036】黒鉛化メソカーボン小球体としては、2500℃以上の高温で熱処理された黒鉛の結晶構造が発達した、不純物の少ないものを使用するのが好ましい。ここで結晶構造の発達したものと、前記 $d_{002}$ が0.337nm以下であり、前記 $L_c$ が20nm以上のものをいう。

【0037】黒鉛化ウィスカとしては、結晶構造が発達した不純物の少ないものを使用するのが好ましい。ここで結晶構造が発達したものと、前記 $d_{002}$ が0.3365nm以下であり、前記 $L_c$ が10nm以上であるものをいう。

【0038】黒鉛化炭素繊維としては、アクリロニトリル樹脂繊維等を2500℃以上の温度で熱処理した黒鉛の結晶構造が発達した、不純物の少ないものを使用するのが好ましい。ここで結晶構造の発達したものと、前記 $d_{002}$ が0.3365nm以下であり、前記 $L_c$ が10nm以上であるものをいう。

【0039】フルフリルアルコール樹脂焼成品としては、フルフリルアルコール樹脂を1000～1500℃で熱処理した不純物の少ないものを使用するのが好ましい。好ましくはこの熱処理によって前記 $d_{002}$ を0.3

75～0.39nmとしたものを使用する。

【0040】ノボラック樹脂焼成品としては、ノボラック樹脂を700℃以下の温度で熱処理したH/C原子比が0.25～0.28の炭素材料を使用するのが好ましい。この焼成品は、前記 $d_{002}$ が0.38nm以上のものが好ましい。

【0041】負極に使用するリチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料の粉末は、電気二重層キャパシタの容量を大きくでき、その内部抵抗を小さくできるので、平均粒径が30 $\mu$ m以下のものを使用するのが好ましい。また電極に含まれる結合剤の量は、結合剤が1重量%未満であると電極の結合強度が小さく、20重量%超であると電気二重層キャパシタの電気抵抗が増大するとともに容量が減少するので、炭素材料との含量中1～20重量%とするのが好ましい。容量と強度のバランスを考慮すると、より好ましい結合剤の配合量は1.5～10重量%である。また、負極は、結合剤入りの厚膜状、シート状、板状のいずれでもよく、好ましくは集電体と電極材料が混在した複合体とする。

【0042】また、リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料にあらかじめリチウムイオンを吸蔵させる方法には、あらかじめ粉末状のリチウムをリチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料の粉末に混ぜておいたり、リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料と結合剤の成形体に箔状のリチウムを電気的に接触させた状態で電解液中に浸漬することによりリチウムをイオン化させ、リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料中に取り込ませる化学的方法、リチウム塩を電解質とする非水（有機）溶媒の電解液中の、一方にリチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料と結合剤により形成された電極を置き、他方にリチウム金属の電極を置いて電流を印加し、炭素材料中にリチウムイオンを吸蔵させる電気化学的方法がある。

【0043】これらの方法のうち、工程が簡易であることからリチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料と結合剤も成形体に箔状のリチウムを電気的に接触させた状態で電解液中に浸漬することによりリチウムをイオン化させ、炭素材料中に取り込ませる方法を採用するのが好ましい。

【0044】正極の単極容量を $b$ （ファラッド）とし、この正極と対向せしめた負極が脱離しうるリチウムイオン量を $d$ （ミリアンペア時）とし、降下電圧を $v$ （ボルト）としたときの比率 $bv/3.6d$ の値は、電気二重層キャパシタの急速充放電特性と充放電サイクル耐久性に影響するので、この比率を所定の範囲の値に設定するのが好ましい。ここで、正極の単極容量 $b$ は、一對の正極と同じ構成の電極をセパレータを挟んで対向させて電解液中で直流電圧を印加したのち定電流放電させたときの電圧低下勾配から求められる。

【0045】本発明において、負極にリチウムイオンを

吸蔵・脱離しうる炭素材料を用いた場合の電気二重層キャパシタの作動電圧は、例えば2.0～3.3V、2.0～4.0V、3.3V～4.5Vに設定できる。

【0046】また、負極が脱離しうるリチウムイオン量dは、リチウムイオンを化学的方法又は電気化学的方法で吸蔵させた負極を $Li^+/Li$ 電極基準の電位で+1.0Vまで $1mA/cm^2$ の電流密度で放電、すなわち脱離させたときの積算電気量(mAh)に相当する。したがって、比率 $bv/3.6d$ は電気二重層キャパシタの構成が同一であっても、キャパシタの作動電圧範囲により異なる。

【0047】比率 $bv/3.6d$ は、好ましくは0.05～0.90の範囲とされる。比率 $bv/3.6d$ が0.05未満であると電気二重層キャパシタのエネルギー密度が減少するので好ましくない。一方、比率 $bv/3.6d$ が0.90超であると初期エネルギー密度は高くなるが急速充放電が困難となり、充放電サイクル耐久性が低下する。エネルギー密度及び急速充放電特性及び充放電サイクル耐久性の見地から、比率 $bv/3.6d$ は0.1～0.8とするのが特に好ましい。

【0048】

【実施例】以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらによって限定されない。

【0049】【例1】フェノール樹脂系の溶融KOH賦活処理された活性炭粉末(比表面積 $2000m^2/g$ 、平均粒径 $5\mu m$ )76重量%、ケッチェンブラックEC(三菱化学社製品)14重量%及びポリフッ化ビニリデン10重量%にN-メチルピロリドンを混合して分極性電極材料のスラリーとした。厚さ約2mmのステンレス316L繊維のマット(目付量 $500g/m^2$ 、平均繊維径約 $12\mu m$ 、平均繊維長さ10mm以上)を $4cm \times 4cm$ に切り取り、このマットを厚さ $50\mu m$ 、幅4cm、長さ7cmのステンレス316Lの箔に $1cm^2$ 当たり20カ所電気溶接したものを集電体とし、この集電体に前記スラリーを含浸後、 $200^\circ C$ で30分間乾燥して溶媒を除去した。次いで乾燥後のシートをロールプレスで厚さ0.87mmに圧密化し、分極性電極材料にステンレス316L繊維の集電体が混在状態で組み合わされた分極性電極を得た。この分極性電極は、寸法が $4.3cm \times 4.3cm$ に拡大しており、空隙率は35%であった。一対の分極性電極の間にガラス繊維のセパレータを挟んで対向させ、有効電極面積が $4.3cm \times 4.3cm$ の素子を得た。

【0050】この素子を $200^\circ C$ の減圧下で3時間乾燥し、素子をポリプロピレンの容器中に入れ、 $1.4mol/l$ の $(C_2H_5)_3(CH_3)NBF_4$ を溶かした水分含有量10ppmのプロピレンカーボネートを溶媒とする非水系電解液を含浸した。この電気二重層キャパシタを2.8Vで充電し、10mAで定電流放電させて、電気二重層キャパシタの初期容量と内部抵抗を求め

た。得られた電気二重層キャパシタの初期容量は27.5F、内部抵抗は $1.1\Omega$ であった。

【0051】【例2】例1で使用したステンレス316L繊維のマットを円形に打ち抜き、これに例1で使用した分極性電極材料のスラリーを含浸し、乾燥後プレスで圧密化して直径 $12.5mm\phi$ 、厚さ0.65mm、空隙率35%の分極性電極を得た。この分極性電極を、内側にアルミニウムをクラッドしたコイン型容器のステンレス304からなるケースの内側に黒鉛系導電性接着材で接着した。次に、厚さ2mm、気孔率97%、直線1cm当たりの平均気孔数25の多孔質ニッケルのシートを集電体とし、この集電体に例1で用いた分極性電極材料のスラリーを含浸し、乾燥後プレスで圧密化して直径 $12.5mm$ 、厚さ0.65mm、空隙率30%の負極とする分極性電極を得た。

【0052】この分極性電極をコイン型容器のステンレス304からなる蓋の内側に電気溶接し、両電極の間にポリプロピレン製セパレータを挟み、容器中に $1.5mol/l$ の $(C_2H_5)_3(CH_3)PBF_4$ をプロピレンカーボネートに溶解した電解液を注入してコイン型電気二重層キャパシタを組み立てた。2.8Vで充電して10mAで定電流放電して電気二重層キャパシタの初期容量と内部抵抗を測定したところ、初期容量は2.2F、内部抵抗は $3.3\Omega$ であった。また、このコイン型電気二重層キャパシタを $70^\circ C$ の高温槽に入れ、2.8Vの電圧を1000時間印加した後の容量は1.8F、内部抵抗は $9\Omega$ であった。図1は、このコイン型電気二重層キャパシタの縦断面図であり、図において、1は正極、2は導電性接着剤、3はコイン型容器の蓋、4はコイン型容器のケース、5は負極、7は電解液、8はセパレータ、9は絶縁ガasketである。

【0053】【例3】例2において、電解液に $1mol/l$ の $(C_2H_5)_3(CH_3)PBF_4$ をスルホランとメチルエチルカーボネートの混合溶媒(容積比4:1)に溶解したものをを用いた他は例2と同様にしてコイン型電気二重層キャパシタを組み立てた。この電気二重層キャパシタの使用電圧は3.3V、2mAで定電流放電したときの初期容量は2.2F、内部抵抗は $4.1\Omega$ であった。このコイン型電気二重層キャパシタを $70^\circ C$ の恒温槽に入れ、3.3Vの電圧を1000時間した後の容量は1.9F、内部抵抗は $10\Omega$ であった。

【0054】【例4】例1において分極性電極材料のスラリーの含浸条件と圧密化条件を変え、分極性電極の空隙率を5%とした以外は例1と同様にして $4.3cm \times 4.3cm$ の素子を組み立て、ポリプロピレン容器に入れたこの素子に例1と同じ電解液を含浸した。この電気二重層キャパシタを2.8Vで充電し、 $10mA/cm^2$ で放電したときの初期容量は25.5F、内部抵抗は $1.8\Omega$ であった。

【0055】【例5】繊維径約 $8\mu m$ 、平均長さ10mm



m以上のステンレス316L繊維（目付量500g/m<sup>2</sup>）のウェブ（繊維が縮れて互いに絡まっている）を焼結し、厚さ1mm、幅4cm、長さ6cmの板状の焼結体を2枚得た。この焼結体の片端部2cmを圧縮してリード端子とし、残りの4cm×4cmの部分に例1で使用した分極性電極材料のスラリーを浸し、180℃で乾燥後ロールプレスで圧密化して厚さ0.54mm、空隙率25%の分極性電極を得た。ガラス繊維のセパレータを一对の分極性電極の間に挟んで対向させ、200℃の減圧下で3時間乾燥して素子を得た。この素子をポリプロピレンの容器中に入れ、1.4mol/lの(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)NBF<sub>4</sub>を溶かしたプロピレンカーボネートを溶媒とする電解液を注入して電気二重層キャパシタを組み立てた。この電気二重層キャパシタの使用電圧は2.8V、初期容量は21.4F、内部抵抗は1.0Ωであった。

【0056】[例6] 正極に例5と同じ構成の分極性電極を使用し、負極は次のようにして調製した。天然黒鉛の粉末（純度99.3%、前記d<sub>002</sub>=0.3355nm、前記L<sub>c</sub>=200nm以上、平均粒径10μm）90重量%とポリフッ化ビニリデン10重量%にN-メチルピロリドン重量比で3倍量加え、超音波を与えつつ攪拌混合し、ポリフッ化ビニリデンがN-メチルピロリドンに溶解した負極材料のスラリーを得た。

【0057】この負極材料のスラリーを、寸法4cm×4cm、厚さ2.0mm、気孔率97%、目付け量550g/m<sup>2</sup>、直線1cm当たりの平均孔数25の多孔質ニッケルに含浸し、200℃の減圧下で30分間乾燥後ロールプレスで圧密化したところ、厚さ0.5mm、空隙率35%、天然黒鉛の担持量36mg/cm<sup>2</sup>の負極を得た。この負極の端部に厚さ20μm、幅4cm、長さ3cmのニッケル箔を電気溶接して端子とした。

【0058】190℃の減圧下で1時間乾燥したこの電極を、ポリプロピレン製のセパレータを隔てて寸法4.5cm×4.5cm、厚さ0.5mmの金属リチウム板と対向させ、1mol/lのLiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>をエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの4:1混合溶媒に溶かした電解液に浸し、金属リチウム極に0.01Vの電圧を10時間印加して負極の炭素材料にリチウムイオンを電気化学的に吸蔵させた。この吸蔵させたリチウムイオン中、脱離しうるリチウムイオン量は160mAhであった。

【0059】次いで、金属リチウム板を取り除き、前記分極性電極の正極とリチウムイオンを吸蔵させた負極の間に厚さ180μmのポリプロピレンのセパレータを挟んで対向させ、リチウムイオンの吸蔵に用いたのと同組成の電解液を入れたポリプロピレン容器中に電気二重層キャパシタを組み立てた。この正極の単極容量bは43Fであった。また、比率bv/3.6dは0.15であり、素子の体積、すなわち正極、セパレータ及び負極の

体積の合計は1.952cm<sup>3</sup>であった。この電気二重層キャパシタを4Vで充電し、10mAで4Vから2Vまで定電流放電して、その容量と内部抵抗を求めた。得られた電気二重層キャパシタの初期容量は38F、内部抵抗は1.7Ωであり、エネルギー密度は32Wh/リットルと計算された。

【0060】[例7] 例6の負極に使用した炭素材料に、前記面間隔d<sub>002</sub>が0.37nm、L<sub>c</sub>が100nm、平均粒径7μmのフルフリルアルコール樹脂の焼成品の粉末を用い、1mol/lのLiBF<sub>4</sub>をプロピレンカーボネートの溶媒に溶かした電解液を用いた他は例6と同様にして有効素子面積4cm×4cmの電気二重層キャパシタをポリプロピレン容器中に組み立てた。この正極の単極容量bは43Fであり、比率bv/3.6dは0.13であった。この素子の体積は1.952cm<sup>3</sup>であり、電気二重層キャパシタを4Vで充電後4Vから2Vに10mAで定電流放電したときの初期容量は39.5F、内部抵抗は1.7Ωであり、エネルギー密度は33.7Wh/リットルと計算された。

【0070】[例8（比較例）] 例1において、ステンレス鋼繊維のマットの代わりに厚さ50μm、寸法4.3cm×4.3cmのステンレス316L箔を集電体に用い、例1で用いた分極性電極材料のスラリーをステンレス箔上に塗工し、180℃で乾燥後プレスして2枚の分極性電極を得た。プレス後の塗工膜の厚さは70μm、空隙率は29%であった。この塗工膜は70μm以上の厚さにするとステンレス箔から脱落する傾向を示した。得られた2枚の分極性電極の間にガラス繊維とポリプロピレン繊維を混抄したセパレータを挟んで対向させて素子とし、例1と同様にしてポリプロピレン容器中で電気二重層キャパシタを組み立てた。得られた電気二重層キャパシタを2.8Vで充電し、10mAで定電流放電したときの初期容量は3.1F、内部抵抗は1.0Ωであった。

【0071】[例9（比較例）] 例6において、ステンレス鋼繊維のマットの代わりに厚さ50μmのステンレス316L箔を集電体に用い、例1で用いた分極性電極のスラリーをステンレス316L箔上に塗工した。180℃で乾燥後プレスした塗工膜の厚さは70μmであり、空隙率は29%であった。この分極性電極を正極とし、例6で負極に使用した多孔質ニッケルの代わりに厚さ50μmのニッケル箔を用い、例6で用いた負極材料のスラリーをニッケル箔上に塗工した。塗工膜を180℃で乾燥後プレスしたところ、膜の厚さ約70μm、空隙率29%となった。この膜厚を70μmより厚くすると、塗工膜がニッケル箔から離脱する傾向を認めた。

【0072】次いで、例6のときと同様にポリプロピレンのセパレータを間に挟んでこの電極を金属リチウム板と対向させ、負極にリチウムイオンを電気化学的に吸蔵させた。天然黒鉛にリチウムイオンを吸蔵させた負極と



分極性電極の正極及びセパレータからなる素子をポリプロピレン容器中に入れ、例 6 で使用した電解液を注入して電気二重層キャパシタを組み立てた。この正極の単極容量  $b$  は  $5.40\text{ F}$  であった。この電気二重層キャパシタを  $4\text{ V}$  で充電し、 $4\text{ V}$  から  $2\text{ V}$  まで  $10\text{ mA}$  で定電流放電させたときの容量は  $4.7\text{ F}$ 、内部抵抗は  $1.3\ \Omega$  であった。また、比率  $b\text{ v}/3.6\text{ d}$  は  $0.17$  であり、素子の体積は  $0.672\text{ cc}$  であり、エネルギー密度は  $7.4\text{ Wh/リットル}$  と計算された。

【0073】例 1、2、3、4 を例 8 と較べることであり、また、例 6、7 を例 9 と比べることにより、初期容量及び電圧印加時の耐久性、内部抵抗及びエネルギー密度において本発明の電気二重層キャパシタが顕著に優れることが分かる。

【0074】

【発明の効果】本発明の構成による電気二重層キャパシタでは、使用電圧が高く、容量が大きく、内部抵抗が低いのでエネルギー密度が大きく、急速充放電が可能な電気二重層キャパシタを提供できる。本発明の電気二重層キャパシタは、コイン型のような比較的小さなサイズのものにも有効であるが、静電容量が  $100\sim10000\text{ F}$

アラッド、又は充放電電流が  $5\sim1000$  アンペアの、超大容量、大電流向けの電気二重層キャパシタに特に好適である。したがって、本発明の電気二重層キャパシタを使用すればメモリーバックアップの他、今後有望とされているエンジン／電気二重層キャパシタハイブリッド自動車や電気自動車の動力性能を顕著に向上させられ、ハイブリッド自動車や電気自動車の回生制動エネルギーを有効利用できるもので、その産業上の利用価値は多大である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明によるコイン型電気二重層キャパシタの一例を示す断面図

【符号の説明】

- 1：正極
- 2：導電性接着剤（黒鉛系）
- 3：コイン型容器蓋
- 4：コイン型容器ケース
- 5：負極
- 7：電解液
- 8：セパレータ
- 9：絶縁ガasket

【図 1】

